

УДК 532.593+539.32:53.092

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ АЗИДА СЕРЕБРА И РАСЧЕТ ЕГО УДАРНЫХ АДИАБАТ

А. М. Молодец¹, Ю. Н. Журавлёв²

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, molodets@icp.ac.ru

²Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово

Представлены термическое и калорическое уравнения состояния орторомбической фазы азид серебра. Рассчитаны ударные адиабаты этого материала в виде зависимостей температуры от давления вдоль ударных адиабат материала при различной пористости, а также зависимость скорости ударной волны от массовой скорости. Расчеты проведены для давлений до 3 ГПа, температур 300 ÷ 500 К, массовых скоростей до 0.4 км/с и начальной пористости 1 ÷ 1.5. Обсуждается взаиморасположение ударных адиабат и линий равновесия полиморфных превращений азид серебра в обозначенной области термодинамических переменных.

Ключевые слова: азид серебра, ударное сжатие, уравнение состояния, динамика кристаллической решетки, первопринципные расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Азиды тяжелых металлов, к которым относится азид серебра (AgN_3), представляют собой чувствительные к ударным нагрузкам взрывчатые вещества: воздействие ударных волн на эти материалы приводит к их взрывному разложению. Поэтому при анализе механизмов разложения азид серебра, вызванного ударным сжатием, важную роль играет информация о термодинамическом состоянии материала и его фазовых переходах при высоких давлениях. Частично эта информация становится доступной при изучении свойств материала в условиях изотермического статического сжатия [1].

Однако при исследовании поведения взрывчатых веществ при ударном сжатии возникает необходимость в их более детальном термодинамическом описании, в частности в определении температур ударного сжатия, а также ударных адиабат материала при различной начальной пористости. Иными словами, для исследования взрывчатых материалов необходимо располагать их уравнениями состояния. В данной работе представлены уравнения состояния орторомбической фазы AgN_3 , а также расчеты ударных адиабат азид серебра, имеющего различную начальную пористость.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Предположим, что в течение рассматриваемого времени воздействия простое твердое тело можно характеризовать полуэмпирическим выражением для удельной свободной энергии F , хорошо описывающим его термодинамические свойства:

$$F = F(V, T; \{a\}), \quad (1)$$

где V — удельный объем материала, T — его температура, $\{a\}$ — набор опорных констант. Тогда согласно стандартным правилам термодинамики термическое уравнение состояния запишется как

$$p(V, T; \{a\}) = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (2)$$

а калорическое уравнение состояния — в виде

$$E(V, T; \{a\}) = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (3)$$

Таким образом, задача заключается в нахождении оптимальных значений $\{a\}$. Если набор $\{a\}$ найден, расчет ударных адиабат материала осуществляется в рамках стандартной процедуры совместного решения системы уравнений, состоящей из (2), (3) и закона сохранения энергии на ударном фронте, представленного уравнением Ренкина — Гюгоньо (см. [2]).

Согласно [3] в пренебрежении термическим возбуждением электронов в качестве решеточной составляющей свободной энергии

твердых тел F в области сжатия (т. е. при $V < V_0$, где V_0 — начальный объем) может быть использовано традиционное выражение модели твердого тела в приближении Эйнштейна:

$$F = E_x + 3R \left[\frac{\Theta}{2} + T \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T} \right) \right) \right], \quad (4)$$

где R — удельная газовая постоянная. Формула (4) содержит объемные зависимости характеристической температуры $\Theta = \Theta(V)$ и потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$, для которых в [3] предложены новые соотношения. Выражение для характеристической температуры имеет вид

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

где $\Theta_0 = \Theta(V_0)$ — характеристическая температура Эйнштейна при начальном объеме V_0 , начальной (везде ниже комнатной) температуре T_0 и начальном давлении $p_0 = 1$ атм, параметр v_0 имеет смысл характеристического объема:

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right), \quad (6)$$

$\gamma_0 = \gamma_0(V_0)$ — параметр Грюнайзена в начальном состоянии.

Потенциальная энергия определяется следующим образом:

$$E_x = -v_x (C_1 H_x + C_2 x) + C_3, \quad (7)$$

$$H_x = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right), \quad (8)$$

$$x = \frac{V}{v_x}, \quad (9)$$

где v_x — подгоночный параметр, C_1, C_2, C_3 — константы интегрирования. Первым приближением для v_x является значение v_0 (6). Для определения константы C_1 необходимо, чтобы изотермический модуль объемного сжатия $K = -V(\partial p/\partial V)$ равнялся его справочному экспериментальному (или теоретическому) значению $K_{0t} = K(V_0, T_0)$, для определения константы C_2 — чтобы давление $p = -(\partial F/\partial V)$ равнялось

начальному $p_0 = p(V_0, T_0)$. Константа C_3 представляет собой аддитивное слагаемое в выражении для потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$ (7) и определяется из условия $E_x = 0$ в точке минимума $E_x(V)$.

Таким образом, полуэмпирическое выражение (4) содержит единственный подгоночный параметр v_x , остальные параметры ($V_0, \Theta_0, \gamma_0, K_{0t}$) являются табличными и берутся из справочной литературы для начального состояния вещества (V_0, P_0, T_0). Соответственно, формула (4) в виде $F = F(V, T; \{a\})$ с набором опорных констант $\{a\} = K_{0t}, V_0, v_0, \Theta_0, v_x$ представляет собой полуэмпирическое описание термодинамических свойств материала.

Подстановка формул (4)–(9) в (2) дает полуэмпирическое термическое уравнение состояния

$$p = p_x + \frac{\gamma}{V} 3R\Theta \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (10)$$

где

$$p_x = 3C_1 \left(-\frac{1}{5} x^{-5/3} + 2x^{-2/3} + 6x^{1/3} - x^{4/3} + \frac{1}{7} x^{7/3} \right) + C_2, \quad (11)$$

$\gamma = \gamma(V)$ — объемная зависимость коэффициента Грюнайзена, определяемая логарифмической производной (5) по объему как

$$\gamma = -\frac{d \ln \Theta}{d \ln V} = \frac{2}{3} + \frac{2V}{v_0 - V}. \quad (12)$$

После подстановки (4) в соотношение (3) калорическое уравнение состояния принимает вид

$$E = E_x + 3R\Theta \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right]$$

или с учетом (10)

$$E = E_x + \frac{V}{\gamma} (p - p_x). \quad (13)$$

Опыт применения (10) к конкретным неорганическим материалам (например, металлам [4]) показывает, что до давлений $\approx 10 \div 20$ ГПа первое приближение для $v_x = v_0$ дает удовлетворительные результаты: рассчитанная с использованием термического уравнения состояния объемно-температурная зависимость давления не выходит за пределы эксперименталь-

ных погрешностей. Вместе с этим следует отметить, что имеющиеся в справочной литературе опорные константы не всегда получены с необходимой точностью. В первую очередь это относится к коэффициенту Грюнайзена и изотермическому модулю объемного сжатия. Однако в настоящее время их можно найти на основе современных первопринципных расчетов динамики кристаллической решетки. В последнее время для азида серебра получен ряд таких результатов [5, 6]. В следующем параграфе предлагается вариант использования этих результатов для нахождения опорных констант для полуэмпирических уравнений состояния орторомбической модификации азида серебра и последующего расчета ударных адиабат этого материала.

**ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ
ОБЪЕМНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ОПТИЧЕСКИХ МОД И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ОПОРНЫХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
ДЛЯ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
АЗИДА СЕРЕБРА**

Для орторомбической модификации азида серебра первопринципным методом линейной комбинации атомных орбиталей рассчитаны зависимости частот 21 оптической моды от объема $\Theta_i = \Theta_i(V)$, $i = 0, 1, 2, \dots, 20$. Использовался пакет CRYSTAL09 [7] с градиентной аппроксимацией обменно-корреляционных потенциалов в форме [8] и с полноэлектронным базисом для серебра $(9s)^2(7sp)^8(6sp)^8(6d)^{10}(3sp)^8(1sp)^0(4d)^9(1d)^0(1sp)^2$ и для азота $(6s)^2(3sp)^5(1sp)^0(1d)^0$ [9]. Полученные значения частот удовлетворительно совпадают с экспериментальными из [10]. Результаты расчетов $\Theta_i = \Theta_i(V)$ были аппроксимированы аналитическим выражением

$$\Theta_i = \Theta_{0i} \left(\frac{v_{0i} - V}{v_{0i} - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3},$$

в котором $V_0 = 30.155(15)$ см³/моль [1], т. е. начальный объем соответствует его значению при комнатной температуре $T_0 = 298$ К и атмосферном давлении.

Параметры Θ_{0i} , v_{0i} считались подгоночными, их находили методом наименьших квадратов. Затем из соотношения (12) получали выражение для модовых коэффициентов Грюнайзена:

Таблица 1

Температуры Дебая
нормальных длинноволновых колебаний Θ_{0i}
и модовые параметры Грюнайзена γ_{0i} азида серебра

i	Симметрия мод	Θ_{0i} , К	γ_{0i}
0	B_{3g}	111.15	2.011
1	B_{2g}	125.84	0.713
2	B_{1u}	163.89	3.054
3	B_{1g}	175.69	2.834
4	B_{3u}	202.05	2.695
5	A_u	232.09	2.885
6	B_{2u}	236.58	1.218
7	A_g	278.65	2.003
8	B_{3g}	309.02	1.849
9	B_{3u}	335.05	2.151
10	B_{2u}	336.24	2.229
11	B_{2g}	329.92	1.375
12	B_{1g}	413.94	1.800
13	B_{1u}	854.71	-0.1146
14	B_{3u}	871.41	-0.0665
15	B_{2u}	872.32	-0.072
16	A_u	878.72	-0.0023
17	B_{1g}	924.27	0.211
18	A_g	928.76	0.224
19	B_{3u}	2974.24	0.139
20	B_{2u}	2979.11	0.132

$$\gamma_{0i} = \frac{2}{3} + \frac{2V_0}{v_{0i} - V_0}.$$

В табл. 1 представлены найденные значения Θ_{0i} , γ_{0i} .

Среднее значение характеристической температуры Дебая определяли как

$$\Theta_{0a} = \sum_0^{20} \Theta_{0i} C_i / \sum_0^{20} C_i, \quad (14)$$

где

$$C_i = \frac{x_i^2 \exp x_i}{(\exp x_i - 1)^2}, \quad x_i = \frac{\Theta_{0i}}{T_0},$$

а среднее значение коэффициента Грюнайзена — по формуле

Таблица 2

Параметры полуэмпирических уравнений состояния RT-AgN₃

$3R$, Дж/(г·К)	V_0 , см ³ /моль	Θ_0 , К	v_0 , см ³ /моль	C_1 , ГПа	C_2 , ГПа	C_3 , кДж/г
0.6657	30.155(15)	281.0	90.265	-33.887	694.914	-215.109

$$\gamma_{0a} = \sum_0^{20} \gamma_{0i} C_i / \sum_0^{20} C_i. \quad (15)$$

Вид весовых функций C_i в формулах (14), (15) выбран в форме индивидуальных теплоемкостей эйнштейновских осцилляторов (см., например, [11]).

Полученное по (15) значение составило $\gamma_{0a} = 1.67$, что в пределах 2%-й погрешности совпадает со значениями коэффициента Грюнайзена из [6]. На этом основании в выражении (6) в качестве опорного принято значение $\gamma_0 = 1.67(3)$. Характеристическая температура Эйнштейна, входящая в (5), взята равной $\Theta_0 = 0.75\Theta_{0a} = 281.0$ К. Эти значения γ_0 и Θ_0 вместе с V_0 из [1] приняты в качестве первых трех опорных констант для орторомбической модификации азида серебра.

Четвертым опорным параметром для модели (4) принято значение изотермического модуля объемного сжатия из [6], равное $K_{0t} = 42.5$ ГПа. Оно превышает значение $K_{0t} = 39(5)$ ГПа из [1], однако обе величины согласуются между собой в пределах погрешности, указанной в [1]. На этом основании будем считать, что в дальнейшем точность определения K_{0t} составляет $\approx 7\%$, т. е. для орторомбической фазы азида серебра $K_{0t} = 42(3)$ ГПа.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ АЗИДА СЕРЕБРА В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ И РАСЧЕТ ЕГО УДАРНЫХ АДИАБАТ

Ограничимся областью существования орторомбической фазы азида серебра (RT-AgN₃) и будем считать, что в области давлений $0 < p < 3$ ГПа и температур $300 < T < 500$ К может быть использовано полуэмпирическое описание (4) с набором параметров $\{a\} = K_{0t}, V_0, v_0, \Theta_0, v_x$, в котором $v_x = v_0$. Используя принятые выше значения опорных коэффициентов, можно получить полный комплект коэффициентов, определяющих термическое (10) и калорическое (13) уравнения состояния рассматриваемой фазы азида серебра. Этот набор параметров представлен в табл. 2.

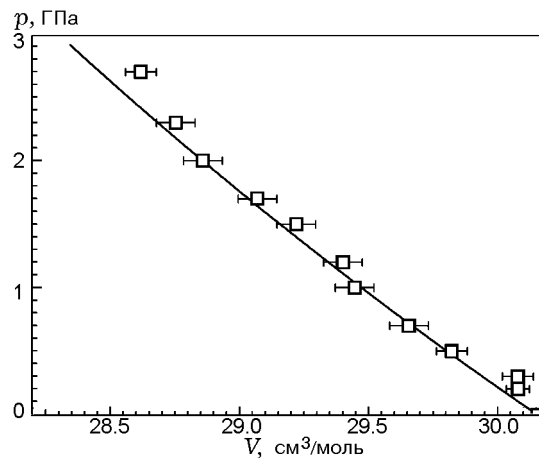


Рис. 1. Комнатная ($T_0 = 298$ К) изотерма азид-а серебра:

квадраты и погрешности — данные экспериментальной изотермы из [1], линия — расчетная комнатная изотерма (10) фазы RT-AgN₃

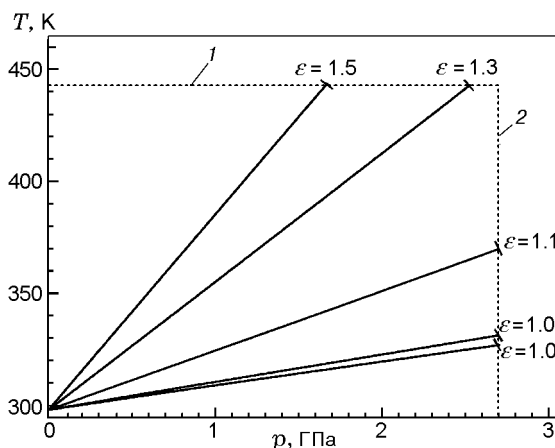


Рис. 2. Ударные адиабаты орторомбической RT-AgN₃ фазы азид-а серебра:

кривые с указанием пористости ϵ ($\epsilon = V_{00}/V_0$, где V_{00} — удельный объем пористого образца при атмосферном давлении) — расчет температуры вдоль ударных адиабат соответствующей начальной пористости, горизонтальная прямая 1 — оценка линии равновесия RT-AgN₃ ↔ HT-AgN₃, вертикальная прямая 2 — оценка линии завершения фазового перехода второго рода RT-AgN₃ ↔ HT-AgN₃, наклонными отрезками на окончаниях расчетных кривых отмечены их пересечения с линиями 1 или 2

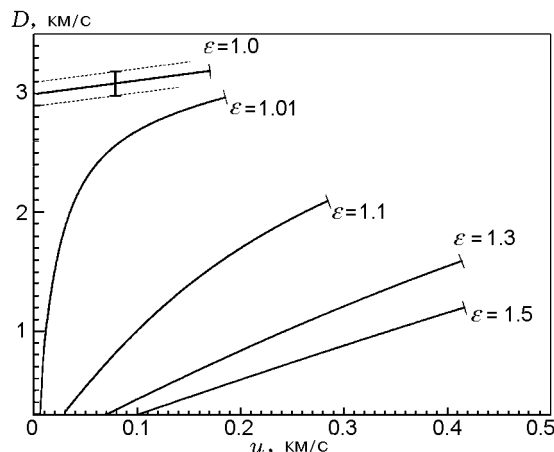


Рис. 3. Ударные адиабаты орторомбической фазы азида серебра $RT-AgN_3$:

наклонными отрезками на окончаниях расчетных кривых отмечены точки пересечения ударных адиабат с линиями равновесия $RT-AgN_3 \leftrightarrow HT-AgN_3$ и $RT-AgN_3 \leftrightarrow HP-AgN_3$, пунктирные линии указывают максимальный разброс ударных адиабат при вариации модуля объемного сжатия в диапазоне $K_{0t} = 39 \div 45$ ГПа

На рис. 1–3 приведены результаты соответствующих расчетов с использованием данных табл. 1: на рис. 1 — комнатная изотерма орторомбической фазы азида серебра, на рис. 2 — температура ударного сжатия вдоль ударных адиабат образцов $RT-AgN_3$ различной начальной пористости ε , на рис. 3 — ударные адиабаты в координатах «скорость ударной волны D — массовая скорость u ». Отметим, что все расчеты выполнены в предположении, что в расчетной области давлений и температур не происходят полиморфные превращения или взрывное разложение азида серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, полуэмпирический подход предназначен прежде всего для интерполяционных расчетов. Результаты на рис. 1–3 представляют собой экстраполяцию модели (4). Поэтому они должны быть подтверждены экспериментально. Для азида серебра, особенно для его ударных адиабат, такие данные в доступной литературе не обнаружены. Можно лишь сопоставить расчетные и экспериментальные данные [1] по изотермическому сжатию (см. рис. 1). Видно, что в пределах погрешностей измерения расчетная комнатная

изотерма совпадает с экспериментом до $p = 2.0$ ГПа. Небольшое отклонение от точки при $p = 2.3$ ГПа можно объяснить тем, что в этой области давлений азид серебра состоит из смеси фаз — орторомбической фазы $RT-AgN_3$ и менее сжимаемой тетрагональной фазы $HP-AgN_3$. Давление 2.7 ГПа на комнатной изотерме соответствует окончанию фазового перехода второго рода $RT-AgN_3 \leftrightarrow HP-AgN_3$ [1]. Поэтому две последние точки отклоняются вверх от изотермы чистой фазы $RT-AgN_3$.

Как отмечалось выше, экспериментальные данные по ударному сжатию азид серебра отсутствуют. Поэтому при постановке ударно-волновых экспериментов с этим веществом обсуждение и выводы следует рассматривать как ориентировочные. Ударные адиабаты на рис. 2 можно приближенно подразделить на две группы в зависимости от их пересечения с линиями равновесия фаз. В первом приближении это можно сделать следующим образом.

Как известно, при нагревании фазы $RT-AgN_3$ происходит полиморфный переход в высокотемпературную моноклинную фазу $HT-AgN_3$. Температура этого перехода составляет 443 К [11]. Если предположить, что она не зависит от давления, то линия равновесия превращения $RT-AgN_3 \leftrightarrow HT-AgN_3$ будет представлять собой горизонтальную прямую 1 на рис. 2. Аналогично можно обозначить линию окончания фазового перехода второго рода между фазами $RT-AgN_3$ и $HP-AgN_3$ вертикальной прямой 2, исходящей из точки (300 К, 2.7 ГПа). Тогда ударные адиабаты $RT-AgN_3$ с начальной пористостью $\varepsilon < 1.3$ будут в первую очередь пересекать линию равновесия $RT-AgN_3 \leftrightarrow HP-AgN_3$, а с начальной пористостью $\varepsilon > 1.3$ — линию равновесия $RT-AgN_3 \leftrightarrow HT-AgN_3$. На этом основании можно предположить, что если в развитии взрывного разложения азид серебра играет роль последовательность его фазовых переходов при ударном сжатии, то должна наблюдаться особенность в поведении его ударных адиабат в области начальных пористостей $\varepsilon > 1.1$.

В заключение остановимся на оценке погрешности расчетов ударных адиабат. Для этого рассмотрим расчеты при максимальных отклонениях от значений опорных констант Θ_0 , γ_0 , K_{0t} . Сопоставление результатов показывает, что изменение величины Θ_0 на ± 30 К практически не отражается на вычислении

ударных адиабат. Более существенную роль играет коэффициент Грюнайзена γ_0 . Его вариации приводят к изменению местоположения расчетных кривых в пределах $1 \div 2$ %. Изменение модуля объемного сжатия K_{0t} в пределах $39 \div 45$ ГПа показано на рис. 3 (см. пунктирные линии) и, как видно, приводит к различию расчетных ударных адиабат монолитного материала на уровне $7 \div 10$ %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны полуэмпирические уравнения состояния орторомбической фазы азидов серебра $RT-AgN_3$, опирающиеся на результаты первопринципных расчетов. Для этой фазы первопринципным методом линейной комбинации атомных орбиталей рассчитаны объемные зависимости частот оптических мод. Полученные результаты использованы для нахождения параметров термического и калорического уравнений состояния $RT-AgN_3$. Рассчитаны ударные адиабаты орторомбической фазы азидов серебра в диапазоне давлений до 3 ГПа, температур $300 \div 500$ К, массовых скоростей до 0.4 км/с и начальной пористости $1 \div 1.5$.

ЛИТЕРАТУРА

- Hou D., Zhang F., Ji C., Hannon T., Zhu H., Wu J., Levitas V. I., Ma Y. Phase transition and structure of silver azide at high pressure // *J. Appl. Phys.* — 2011. — V. 110. — 023524.
- Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокоскоростных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
- Molodets A. M. Thermodynamic potentials and non-monotonic melting curve of sodium at high pressure // *High Pressure Res.* — 2010. — V. 30, N 2. — P. 325–331.
- Молодец А. М. Уравнение состояния твердых химических элементов // *Докл. АН.* — 1997. — Т. 353, № 5. — С. 610–612.
- Zhu W., Xiao H. First-principles study of structural and vibrational properties of crystalline silver azide under high pressure // *J. Solid State Chem.* — 2007. — V. 180. — P. 3521–3528.
- Журавлев Ю. Н., Лисицын В. М. Параметр Грюнайзена для азидов серебра // *Изв. вузов. Физика.* — 2011. — № 7. — С. 35–41.
- Dovesi R., Saunders V. R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N. M. CRYSTAL09 User's Manual. — Torino: Univ. of Torino, 2009.
- Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 45. — P. 13244–13249.
- Интернет-ресурс: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html.
- Bryant J., Brooks R. Vibrational spectrum and analysis. Silver azide crystals // *J. Chem. Phys.* — 1971. — V. 54, N 2. — P. 5315–5323.
- Morris C. E., Fritz J. N., McQueen R. G. The equation of state of polytetrafluoroethylene to 80 GPa // *J. Chem. Phys.* — 1984. — V. 90, N 10. — P. 5203–5218.
- Schmidt C. L., Dinnebier R., Wedig U., Jansen M. Crystal structure and chemical bonding of the high-temperature phase of AgN_3 // *Inorg. Chem.* — 2007. — V. 46, N 3. — P. 907–916.

Поступила в редакцию 11/IV 2012 г.